

⑫ 公開特許公報(A) 平4-23308

⑤ Int. Cl.⁵H 01 G 4/12
1/147

識別記号

3 6 1

A

庁内整理番号

7135-5E
6835-5E※

④ 公開 平成4年(1992)1月27日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全14頁)

⑭ 発明の名称 セラミックコンデンサ

⑯ 特 願 平2-123480

⑰ 出 願 平2(1990)5月14日

⑱ 発 明 者 西 澤 薫 埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三菱鉱業セメント株式会社セラミックス研究所内

⑲ 発 明 者 山 口 尚 志 埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三菱鉱業セメント株式会社セラミックス研究所内

⑳ 発 明 者 斉 藤 征 士 埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三菱鉱業セメント株式会社セラミックス研究所内

㉑ 出 願 人 三菱マテリアル株式会社 東京都千代田区大手町1丁目6番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 重 野 剛
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

セラミックコンデンサ

2. 特許請求の範囲

(1) セラミック誘電体の内部に内部電極が層状に配列されると共に、該誘電体の外面に外部電極が固着されており、該外部電極はガラス中に金属が分散してなる下地電極と、該下地電極を被覆する金属メッキ層とを有するセラミックコンデンサにおいて、前記下地電極のガラスが耐酸性ガラスであることを特徴とするセラミックコンデンサ。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はセラミックコンデンサに係り、特に外部電極を形成する下地電極の耐メッキ液性が改善されたセラミックコンデンサに関する。

〔従来の技術〕

従来、高効率セラミックコンデンサとして、第1図に示す如く、セラミック誘電体1の内部に内

部電極2が層状に配列されたセラミック素体3の両端に下地電極4と金属メッキ層5とよりなる外部電極6が形成されたセラミックコンデンサ10、或いは、第2図に示す如く、外部電極6として更に、ハンダメッキ層7が形成されたセラミックコンデンサ10が各種提供され、実用に供されている。

即ち、下地電極4は、Ag、Au、Pd及びPtの1種又は2種以上を混合したものからなる貴金属粉末と、ホウケイ酸亜鉛、アルカリ金属及びアルカリ土類金属を含有するホウケイ酸亜鉛、ホウケイ酸鉛、ホウケイ酸ビスマス等のホウケイ酸系ガラス、ホウ酸亜鉛系ガラス、ホウ酸カドミウム系ガラス等のガラスフリットとを、不活性有機ビヒクルに分散させてなる導電性組成物をセラミック素体3の端部に塗布し、乾燥、焼付けして、約40～200μm程度の厚さの導電性皮膜を形成することにより作製される。このようにして作製された下地電極4は、その導電性皮膜厚さが薄く、また、該皮膜中の貴金属のハンダに対す

る溶解性が大きいと、実用に際して各種基板上等にハンダ付けするときに、ハンダに対する耐熱性が劣るという欠点がある。従って、この下地電極4の耐熱性の問題を解決するために、下地電極4の導電性皮膜の表面をハンダに溶解し難い金属、例えば、Ni、Cu等の金属メッキ層5で被覆し、更に、酸化防止とハンダ付けを容易にする目的で、その表面をSn、Sn-Pb合金等のハンダメッキ層7で被覆する。このような表面被覆処理は、通常、いずれも電解メッキ法により行なわれている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、従来において、このような電解メッキ法による表面被覆処理により、

- ① セラミック素体3と下地電極4の導電性皮膜との接着強度が大きく低下する。
- ② 得られるセラミックコンデンサの誘電正接が劣化する。

等の問題を生じていた。

本発明は上記従来の問題点を解決し、電解メッ

キ法による表面被覆処理による特性劣化のないセラミックコンデンサを提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明のセラミックコンデンサは、セラミック誘電体の内部に内部電極が層状に配列されると共に、該誘電体の外面に外部電極が固着されており、該外部電極はガラス中に金属が分散してなる下地電極と、該下地電極を被覆する金属メッキ層とを備えるセラミックコンデンサにおいて、前記下地電極のガラスが耐酸性ガラスであることを特徴とする。

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明においては、下地電極の導電性皮膜形成に用いる導電性組成物のガラスフリットとして、耐酸性ガラスのフリットを用いる。

本発明に好適な耐酸性ガラスとしては、耐メッキ液性の強いケイ酸鉛亜鉛カドミウム系ガラスフリット、具体的には、

CdO : 5～40モル%

ZnO : 45モル%以下

PbO : 20～60モル%

及び

SiO₂ : 30～65モル%

からなり、必要に応じて、B₂O₃を25モル%以下含有し、更に、必要に応じて、TiO₂、ZrO₂及びAl₂O₃のうちの少なくとも1種を10モル%以下含有し、なお更に、必要に応じてLi₂O、Na₂O及びK₂Oのうちの少なくとも1種を10モル%以下含有するものが挙げられる。

上記組成範囲が好ましい理由は次の通りである。

CdOはガラス化温度を下げる作用をなし、ガラスフリットのガラス化を容易なものとするが、5モル%未満ではその効果は得られず、40モル%を超えるとガラス化が困難になり、耐メッキ液性が低下する。従って、CdOの好適範囲は5～40モル%である。

ZnOはセラミック誘電体との接着強度を高め

るが、45モル%を超えるとガラスフリットの融点が高くなり、また、ガラス化が困難になる。従って、ZnOの好適範囲は45モル%以下である。

PbOは20モル%未満ではガラスフリットの融点が高くなってガラス化が困難になり、60モル%を超えるとガラスフリットの耐メッキ液性が低下する。従って、PbOの好適範囲は20～60モル%である。

SiO₂はガラスフリットの基本組成の核となるものであるが、30モル%以下ではガラスフリットの耐メッキ液性が乏しくなり、65モル%を超えるとガラスフリットの融点が高くなる。従って、SiO₂の好適範囲は30～65モル%である。

TiO₂、ZrO₂、Al₂O₃は必要に応じて添加され、いずれも耐メッキ液性を高める効果を有するが、10モル%を超えるとガラスフリットの融点を高くする。従って、TiO₂、ZrO₂、Al₂O₃は10モル%以下とす

る。

B₂O₃はガラス形成酸化物として用いられ、熱膨張率をあまり大きくすることなくガラス化温度を下げ、ガラスフリットのガラス化を容易なものとする。しかし、耐水性、耐酸性等の化学的耐久性を劣化させるため、必要に応じ、ガラス化を容易にしたい場合に25モル%以下で用いる。

アルカリ金属成分のLi₂O、Na₂O、K₂Oは必要に応じて添加され、ガラスフリットの融点を下げ流動性を与えるが、10モル%を超えると粘性が低くなりすぎ、また化学的耐久性が不安定になる。従って、Li₂O、Na₂O、K₂Oは10モル%以下とする。

本発明においては、このような耐酸性ガラスフリット成分と貴金属粉末からなる導電成分とを不活性有機ビヒクル中に分散させた導電性組成物を用いて、下地電極を形成する。

貴金属粉末は導電性組成物に導電性を付与する主成分であり、Ag、Au、Pt、Pd或いはこれらの混合粉末が好適である。しかして、前記組

成のガラスフリット成分は、このような貴金属粉末70～99重量%に対して1～30重量%の配合比で添加するのが好ましい。貴金属粉末が99重量%を超えガラスフリットが1重量%未満であると、焼き付けた導電性皮膜とセラミック素体との接着強度が低下する。また、貴金属粉末が70重量%未満でガラスフリットが30重量%を超えると、良好な導電性が得られなくなる。従って、上記配合比を採用するのが好ましい。

不活性有機ビヒクルとしては、エチルセルロースをテルビネオールに13～60重量%の割合で溶解させたものが好適である。このような不活性有機ビヒクルは、ガラスフリット成分に対して40～87重量%の配合比で添加するのが好ましい。

本発明では、以上のような、貴金属粉末、ガラスフリット成分及び不活性有機ビヒクルを所定の配合割合に秤量調合し、混練して得られたペースト状の導電性組成物を、セラミック素体表面、好ましくは、セラミック誘電体の主成分が鉛系ペロ

ブスカイト或いはチタン酸バリウムであるセラミック素体表面に、塗布、乾燥後、焼き付けして下地電極の導電性皮膜を形成し、更に、メッキ処理を行なってハンダ耐熱性に優れたセラミックコンデンサとする。

なお、このメッキ処理を施さなくても、焼き付けられた導電性皮膜のみで、外部電極として使用できることは勿論である。また、本発明に係る導電性組成物は、厚膜回路、チップ型セラミックサーミスタ等の作製にも用いることができることは言うまでもない。

【作用】

電解メッキ法による表面被覆処理で、前記①、②等の問題を生じる原因は、電解メッキをする際に、メッキ液の侵入によりセラミック素体3を覆っている下地電極4の導電性皮膜中のガラス成分が侵食されることによるものと考えられている。

即ち、従来、下地電極4の導電性皮膜形成に使用されているホウケイ酸ビスマスガラス、ホウ酸

鉛ガラス等のガラスフリットは、融点が低く実用的である反面、いずれも耐酸性、耐還元性を有しない耐メッキ液性の低いものであり、容易にメッキ液に侵食される。このようなガラスフリットを含む導電性組成物で形成された下地電極では、電解メッキ処理中に、下地電極とセラミック素体との界面からメッキ液が侵入し、下地電極が侵食されて、①、②の問題をひき起こす。

従って、これを防ぐには、耐メッキ液性が高く、メッキ液に晒されても侵食されないガラスフリットを用いた導電性組成物で下地電極を形成することが必要となる。特に、従来の被覆金属であるNi、Cu、Sn、Sn-Pb合金等の電解メッキ液は酸性浴であり、このような酸性浴に侵食されないガラスフリット成分を含む導電性組成物で下地電極を形成することが必要となる。

本発明のセラミックコンデンサにあっては、下地電極のガラスとして耐酸性ガラスを用いるため、下地電極の耐メッキ液性が向上され、電解メッキ法による表面被覆処理を施しても、セラ

ミック素体と下地電極の接着強度や誘電正接が損なわれることなく、得られるセラミックコンデンサの機械的特性、コンデンサ特性は著しく良好なものとなる。

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1

第2図に示すセラミックコンデンサを作成した。

即ち、まず、第1表に示す貴金属粉末とガラスフリット成分を配合して固定成分を調製し、この固形成分85重量%に有機質ビヒクル15重量%を混合してペースト状の導電性組成物を調製した。

なお、第1表中のガラスフリットA、B及び用いた有機質ビヒクルは下記の通りである。

ガラスフリットA (モル%)

CdO : 15

ZnO : 10

PbO : 25

SiO₂ : 48

Al₂O₃ : 2

ガラスフリットB (モル%)

CdO : 10

ZnO : 20

PbO : 20

SiO₂ : 38

TiO₂ : 2

B₂O₃ : 5

Na₂O : 5

有機質ビヒクル (重量%)

エチルセルローズ樹脂 : 50

ブチラール樹脂 : 30

アクリル酸エステル樹脂 : 20

得られた導電性組成物を鉛系ペロブスカイトを主成分とする寸法3mm(L)×1.5mm(W)で厚さ0.8mmのセラミック素体3の両面に、100μm厚さでDipし、150℃で

10分間乾燥した後、最高温度800℃で焼き付けして、下地電極4を形成した。

更に、形成された下地電極4の表面に、2μm厚さのNi電解メッキ被膜(5)及び6μm厚さの電解Snメッキ被膜(7)を形成して外部電極6とした。

このようにして形成された外部電極に対して、Sn63/Pb35/Ag2(各重量%)の組成のクリームハンダを、電極全体に塗布し、0.6mmφハンダ引き銅線(銅線の表面にハンダメッキを施したもの)で、リード線付けを行なった。

なお、比較のため、上記の電解メッキ被膜を形成しない下地電極(メッキ処理無し)に対して、直接同様にクリームハンダを用いてリード線付けを行なったものも作成した。

得られた各セラミックコンデンサについて、電極とセラミック素体との接着強度及び誘電正接を測定し、その結果を第1表に示した。

第 1 表

試料 番号	貴 金 属 粉 末		ガラスフリット		接 着 強 度 (kgf/cm ²)		誘 電 正 接 tan δ (%)		備 考
	種 類	配 合 量 (重量%)	種 類	配 合 量 (重量%)	メッキ処理		メッキ処理		
					無	有	無	有	
1	A g	99.5	A	0.5	1.76	0.88	0.58	6.38	参考例
2	A g	99.2	B	0.8	1.83	0.85	0.55	5.51	〃
3	A g	95.0	A	5.0	4.21	4.23	0.55	0.53	実施例
4	A g	85.0	A	15.0	4.36	4.40	0.52	0.55	〃
5	A g	80.2	B	19.8	4.19	4.18	0.59	0.57	〃
6	A g	73.0	B	27.0	4.20	4.25	0.51	0.51	〃
7	A g	68.0	A	32.0	4.19	4.21	0.53	1.21	参考例
8	A g	63.0	A	37.0	4.07	3.44	0.58	4.38	〃
9	A g / P d	95.0	B	5.0	4.18	4.18	0.50	0.50	実施例
10	A g / P d	73.0	A	27.0	4.21	4.18	0.55	0.52	〃
11	A g / P t	95.0	B	5.0	4.25	4.19	0.58	0.58	〃
12	A g / P t	73.0	A	27.0	4.23	4.22	0.61	0.59	〃
13	Ag / Au / Pt	95.0	A	5.0	4.27	4.21	0.59	0.63	〃

第1表より、次のことが明らかである。

即ち、試料番号3～6及び9～13は、メッキ無しの場合と有りの場合とで、接着強度、誘電正接ともに変動がなく、メッキ処理による劣化が見られない。これに対して、試料番号1、2、7、8は、メッキ処理により接着強度の低下又は誘電正接の劣化が見られる。

この結果から、本発明においてガラスフリット成分は貴金属粉末70～99重量%に対して1～30重量%とするのが好ましいことが明らかである。

実施例2

銀粉末90重量%と第2表に示す配合のガラスフリット成分10重量%からなる固形成分を用いて、この固形成分85重量%に対して、有機質ビヒクル（実施例1で用いたものと同じ）15重量%を配合して、ペースト状の導電性組成物を調製した。

この導電性組成物を用いて鉛系ペロブスカイトを主成分とするセラミック素体又はチタン酸バリ

ウムを主成分とするセラミック素体に、実施例1と同様にして下地電極を形成した。そして、実施例1と同様にして、電解メッキ処理無しの場合及び有りの場合について、それぞれ電極とセラミック素体との接着強度及び誘電正接を測定し、結果を第2表に示した。

第2表に示した結果から、ガラスフリットの組成につき前記の範囲に特定することにより、メッキ処理による接着強度の低下及び誘電正接の劣化の生じないセラミックコンデンサを得ることができることが明らかである。

即ち、試料番号21、23、25、28は、ガラスフリットの組成として、前述の組成範囲を外れており、電解メッキ処理による接着強度の低下若しくは誘電正接の劣化が見られ、良好な特性を示すものでなかった。

特に、ホウケイ酸亜鉛系ガラスフリットを用いた試料番号29は、接着強度が低く、メッキ処理による大きな劣化が見られることが明らかである。

第 2 表

試料番号	セラミックの類 注 1	ガラスフリット配合 (モル%)							接着強度 (kgf/cm ²)		誘電正接 tan δ (%)		備 考
		CdO	ZnO	PbO	SiO ₂	注 2	注 3	B ₂ O ₃	メッキ処理		メッキ処理		
									無	有	無	有	
14	I	5	0	30	65				2.84	2.90	0.60	0.61	実施例
15	I	5	5	25	58	2			3.75	3.83	0.58	0.59	〃
16	I	5	40	25	20	2		6	4.25	4.21	0.57	0.55	〃
17	I	10	20	29	40	1			4.19	4.18	0.81	0.82	〃
18	I	13	2	24	60				3.73	3.73	0.57	0.60	〃
19	I	5	10	20	55		2	8	4.21	4.26	0.58	0.57	〃
20	I	15	10	30	40	2	3		4.18	4.17	0.60	0.61	〃
21	I	10	5	65	20				4.07	0.93	0.57	2.59	参考例
22	I	10	30	20	30			10	4.21	4.23	0.55	0.61	実施例
23	I	45	10	10	10			25	3.48	0.73	0.51	3.88	参考例
24	I	10		34	50	2	2	2	3.40	3.34	0.56	0.58	実施例
25	I	2	5	63	20			10	3.51	1.21	0.56	2.33	参考例
26	I	35		20	42	3			3.43	3.40	0.58	0.60	実施例
27	II	10	20	30	40			10	4.24	4.18	1.04	1.15	〃
28	II	10	5	65	20			10	4.22	1.43	1.08	2.99	参考例
29	I	注 4							2.58	1.84	0.61	6.25	〃

注 1 : I = 鉛系ペロブスカイトを主成分とするもの。

II = チタン酸バリウムを主成分とするもの。

注 2 : TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃ のいずれか 1 種。注 3 : Li₂O, Na₂O, K₂O のいずれか 1 種。注 4 : CaO 15モル%, ZnO 30モル%, BaO 10モル%, B₂O₃ 30モル%, SiO₂ 15モル% からなるホウケイ酸亜鉛系ガラスフリット。

〔発明の効果〕

以上詳述した通り、本発明のセラミックコンデンサによれば、電解メッキ法によるメッキ層の形成にあたり、下地電極がメッキ液により侵食されることがないため、セラミック素体と下地電極との接着強度が高く、誘電正接等のコンデンサ特性に優れたセラミックコンデンサが提供される。

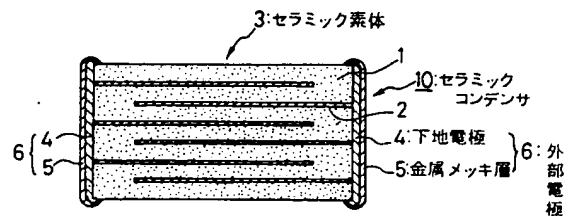
4. 図面の簡単な説明

第 1 図及び第 2 図はセラミックコンデンサの一例を示す断面図である。

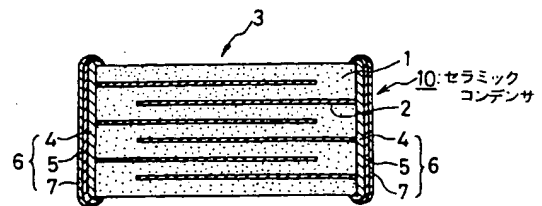
- 1 … セラミック誘電体、 2 … 内部電極、
 3 … セラミック素体、 4 … 下地電極、
 5 … 金属メッキ層、 6 … 外部電極、
 10 … セラミックコンデンサ。

代理人 弁理士 重 野 剛

第 1 図



第 2 図



第1頁の続き

⑤Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号
 // C 25 D 7/00 G 6919-4K
 H 01 G 4/30 F 7924-5E

⑦発明者 井 上 健 埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地 三菱鉱業セメント
 株式会社セラミックス研究所内

手 続 補 正 書

明 細 書

平成2年7月17日

特許庁長官殿

1 事件の表示

平成2年特許願第123480号

2 発明の名称

セラミック誘電体用導電性組成物
及びセラミックコンデンサ

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 三菱鉱業セメント株式会社

4 代理人

住 所 東京都港区虎ノ門1丁目15番7号
 〒105 TGI15ビル 8階
 ☎(03)503-0091(代表)

氏 名 井理士(8691) 重 野 剛

5 補正命令の日付 自 発

6 補正により増加する請求項の数 8

7 補正の対象 明細書

8 補正の内容

(1) 明細書の全文を別紙のものに改める。

以 上

方 式 査 閲



1. 発明の名称

セラミック誘電体用導電性組成物
及びセラミックコンデンサ

2. 特許請求の範囲

(1) 貴金属粉末からなる導電成分とガラスフリット成分とを不活性有機ビヒクル中に分散させたセラミック誘電体用導電性組成物において、ガラスフリット成分は、

CdO: 5~40モル%、

ZnO: 45モル%以下、

PbO: 20~60モル%、

SiO₂: 30~65モル%

を含有することを特徴とするセラミック誘電体用導電性組成物。

(2) ガラスフリット成分は、更にB₂O₃を25モル%以下含有することを特徴とする請求項(1)に記載のセラミック誘電体用導電性組成物。(3) ガラスフリット成分は、更にTiO₂、

ZrO₂ 及び Al₂O₃ よりなる群から選ばれる1種又は2種以上を10モル%以下含有することを特徴とする請求項(1)又は(2)に記載のセラミック誘電体用導電性組成物。

(4) ガラスフリット成分は、更に Li₂O、Na₂O 及び K₂O よりなる群から選ばれる1種又は2種以上を10モル%以下含有することを特徴とする請求項(1)ないし(3)のいずれか1項に記載のセラミック誘電体用導電性組成物。

(5) セラミック誘電体と、該セラミック誘電体に請求項(1)のセラミック誘電体用導電性組成物を塗布、焼付けすることにより形成された電極層とを備えることを特徴とするセラミックコンデンサ。

(6) セラミック誘電体と、該セラミック誘電体に請求項(2)のセラミック誘電体用導電性組成物を塗布、焼付けすることにより形成された電極層とを備えることを特徴とするセラミックコンデンサ。

(7) セラミック誘電体と、該セラミック誘電

セラミックコンデンサに関する。

[従来の技術]

従来、高効率セラミックコンデンサとして、第1図に示す如く、セラミック誘電体1の内部に内部電極2が層状に配列されたセラミック素体3の両端に下地電極4と金属メッキ層5とよりなる外部電極6が形成されたセラミックコンデンサ10、或いは、第2図に示す如く、外部電極6として更に、ハンダメッキ層7が形成されたセラミックコンデンサ10が各種提供され、実用に供されている。

即ち、下地電極4は、Ag、Au、Pd及びPtの1種又は2種以上を混合したものからなる貴金属粉末と、ホウケイ酸亜鉛、アルカリ金属及びアルカリ土類金属を含有するホウケイ酸亜鉛、ホウケイ酸鉛、ホウケイ酸ビスマス等のホウケイ酸系ガラス、ホウ酸亜鉛系ガラス、ホウ酸カドミウム系ガラス等のガラスフリットとを、不活性有機ビヒクルに分散させてなる導電性組成物をセラミック素体3の端部に塗布し、乾燥、焼付けし

体に請求項(3)のセラミック誘電体用導電性組成物を塗布、焼付けすることにより形成された電極層とを備えることを特徴とするセラミックコンデンサ。

(8) セラミック誘電体と、該セラミック誘電体に請求項(4)のセラミック誘電体用導電性組成物を塗布、焼付けすることにより形成された電極層とを備えることを特徴とするセラミックコンデンサ。

(9) セラミック誘電体が、鉛系ペロブスカイト又はチタン酸バリウムを主成分とすることを特徴とする請求項(5)ないし(8)のいずれか1項に記載のセラミックコンデンサ。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はセラミック誘電体用導電性組成物及びセラミックコンデンサに係り、特に耐メッキ液性に優れたセラミック誘電体用導電性組成物及びこのようなセラミック誘電体用導電性組成物を用いて電極を形成してなる耐メッキ液性が改善された

て、約40～200μm程度の厚さの導電性皮膜を形成することにより作製される。このようにして作製された下地電極4は、その導電性皮膜厚さが薄く、また、該皮膜中の貴金属のハンダに対する溶解性が大きいため、実用に際して各種基板上等にハンダ付けするときに、ハンダに対する耐熱性が劣るという欠点がある。従って、この下地電極4の耐熱性の問題を解決するために、下地電極4の導電性皮膜の表面をハンダに溶解し難い金属、例えば、Ni、Cu等の金属メッキ層5で被覆し、更に、酸化防止とハンダ付けを容易にする目的で、その表面をSn、Sn-Pb合金等のハンダメッキ層7で被覆する。このような表面被覆処理は、通常、いずれも電解メッキ法により行なわれている。

[発明が解決しようとする課題]

しかしながら、従来において、このような電解メッキ法による表面被覆処理により、

- ① セラミック素体3と下地電極4の導電性皮膜との接強度が大きく低下する。

② 得られるセラミックコンデンサの誘電正接が劣化する。

等の問題を生じていた。

本発明は上記従来の問題点を解決し、電解メッキ法による表面被覆処理による特性劣化のおそれのないセラミック誘電体用導電性組成物及びこのような組成物により電極を形成したセラミックコンデンサを提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

請求項(1)のセラミック誘電体用導電性組成物は、貴金属粉末からなる導電成分とガラスフリット成分とを不活性有機ビヒクル中に分散させたセラミック誘電体用導電性組成物において、ガラスフリット成分は、

CdO : 5 ~ 40 モル %、

ZnO : 45 モル % 以下、

PbO : 20 ~ 60 モル %、

SiO_2 : 30 ~ 65 モル %

を含有することを特徴とする。

請求項(2)のセラミック誘電体用導電性組成

ミック誘電体と、該セラミック誘電体に請求項(2)のセラミック誘電体用導電性組成物を塗布、焼付けすることにより形成された電極層とを備えることを特徴とする。

請求項(7)のセラミックコンデンサは、セラミック誘電体と、該セラミック誘電体に請求項(3)のセラミック誘電体用導電性組成物を塗布、焼付けすることにより形成された電極層とを備えることを特徴とする。

請求項(8)のセラミックコンデンサは、セラミック誘電体と、該セラミック誘電体に請求項(4)のセラミック誘電体用導電性組成物を塗布、焼付けすることにより形成された電極層とを備えることを特徴とする。

請求項(9)のセラミックコンデンサは、請求項(5) ~ (8)において、セラミック誘電体が、鉛系ペロブスカイト又はチタン酸バリウムを主成分とすることを特徴とする。

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明のセラミック誘電体用導電性組成物は、

物は、請求項(1)において、ガラスフリット成分は、更に B_2O_3 を25モル%以下含有することを特徴とする。

請求項(3)のセラミック誘電体用導電性組成物は、請求項(1)又は(2)において、ガラスフリット成分は、更に TiO_2 、 ZrO_2 及び Al_2O_3 よりなる群から選ばれる1種又は2種以上を10モル%以下含有することを特徴とする。

請求項(4)のセラミック誘電体用導電性組成物は、請求項(1) ~ (3)において、ガラスフリット成分は、更に Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O よりなる群から選ばれる1種又は2種以上を10モル%以下含有することを特徴とする。

請求項(5)のセラミックコンデンサは、セラミック誘電体と、該セラミック誘電体に請求項(1)のセラミック誘電体用導電性組成物を塗布、焼付けすることにより形成された電極層とを備えることを特徴とする。

請求項(6)のセラミックコンデンサは、セラ

貴金属粉末からなる導電成分とガラスフリット成分とを不活性有機ビヒクル中に分散させたものであって、該ガラスフリット成分が、

CdO : 5 ~ 40 モル %

ZnO : 45 モル % 以下

PbO : 20 ~ 60 モル %

及び

SiO_2 : 30 ~ 65 モル %

からなり、必要に応じて、 B_2O_3 を25モル%以下含有し、更に、必要に応じて、 TiO_2 、 ZrO_2 及び Al_2O_3 のうちの少なくとも1種を10モル%以下含有し、なお更に、必要に応じて Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O のうちの少なくとも1種を10モル%以下含有する、耐酸性で耐メッキ液性の強いケイ酸鉛亜鉛カドミウム系ガラスフリットである。

上記組成範囲が好ましい理由は次の通りである。

CdO はガラス化温度を下げる作用をなし、ガラスフリットのガラス化を容易なものとするが、

5モル%未満ではその効果は得られず、40モル%を超えるとガラス化が困難になり、耐メッキ液性が低下する。従って、CdOの好適範囲は5～40モル%である。

ZnOはセラミック誘電体との接着強度を高めるが、45モル%を超えるとガラスフリットの融点が高くなり、また、ガラス化が困難になる。従って、ZnOの好適範囲は45モル%以下である。

PbOは20モル%未満ではガラスフリットの融点が高くなってガラス化が困難になり、60モル%を超えるとガラスフリットの耐メッキ液性が低下する。従って、PbOの好適範囲は20～60モル%である。

SiO₂はガラスフリットの基本組成の核となるものであるが、30モル%以下ではガラスフリットの耐メッキ液性が乏しくなり、65モル%を超えるとガラスフリットの融点が高くなる。従って、SiO₂の好適範囲は30～65モル%である。

付与する主成分であり、Ag、Au、Pt、Pd或いはこれらの混合粉末が好適である。

本発明において、前記組成のガラスフリット成分は、このような貴金属粉末70～99重量%に対して1～30重量%の配合比で添加するのが好ましい。貴金属粉末が99重量%を超えガラスフリット成分が1重量%未満であると、焼き付けた導電性皮膜とセラミック素体との接着強度が低下する。また、貴金属粉末が70重量%未満でガラスフリット成分が30重量%を超えると、良好な導電性が得られなくなる。従って、上記配合比を採用するのが好ましい。

不活性有機ビヒクルとしては、エチルセルロースをテルピネオールに13～60重量%の割合で溶解させたものが好適である。このような不活性有機ビヒクルは、セラミック誘電体用導電性組成物中の割合が15～50重量%となるような配合比で添加するのが好ましい。

本発明のセラミック誘電体用導電性組成物は、以上のような、貴金属粉末、ガラスフリット成分

TiO₂、ZrO₂、Al₂O₃は必要に応じて添加され、いずれも耐メッキ液性を高める効果を有するが、10モル%を超えるとガラスフリットの融点を高くする。従って、TiO₂、ZrO₂、Al₂O₃は10モル%以下とする。

B₂O₃はガラス形成酸化物として用いられ、熱膨張率をあまり大きくすることなくガラス化温度を下げ、ガラスフリットのガラス化を容易なものとする。しかし、耐水性、耐酸性等の化学的耐久性を劣化させるため、必要に応じて、ガラス化を容易にしたい場合に25モル%以下で用いる。

アルカリ金属成分のLi₂O、Na₂O、K₂Oは必要に応じて添加され、ガラスフリットの融点を下げ流動性を与えるが、10モル%を超えると粘性が低くなりすぎ、また化学的耐久性が不安定になる。従って、Li₂O、Na₂O、K₂Oは10モル%以下とする。

ところで、本発明のセラミック誘電体用導電性組成物の貴金属粉末は、導電性組成物に導電性を

及び不活性有機ビヒクルを所定の配合割合に秤量調合し、混練することによりペースト状の導電性組成物として容易に得ることができる。

本発明のセラミックコンデンサは、このようにして得られるペースト状のセラミック誘電体用導電性組成物を、セラミック素体表面、好ましくは、セラミック誘電体の主成分が鉛系ペロブスカイト或いはチタン酸バリウムであるセラミック素体表面に、塗布、乾燥後、焼き付けして下地電極の導電性皮膜を形成し、更に必要に応じて、メッキ処理を行なって容易に製造することができる。ここで、メッキ処理はこれを施さなくても、焼き付けられた導電性皮膜のみで、外部電極として使用できることは勿論である。

なお、本発明のセラミック誘電体用導電性組成物は、厚膜回路、チップ型セラミックサーミスタ等の作製にも用いることができることは言うまでもない。

[作用]

電解メッキ法による表面被覆処理で、前記①、

②等の問題を生じる原因は、電解メッキをする際に、メッキ液の侵入によりセラミック素体3を覆っている下地電極4の導電性皮膜中のガラス成分が侵食されることによるものと考えられている。

即ち、従来、下地電極4の導電性皮膜形成に使用されているホウケイ酸ビスマスガラス、ホウ酸鉛ガラス等のガラスフリットは、融点が低く実用的である反面、いずれも耐酸性、耐還元性を有しない耐メッキ液性の低いものであり、容易にメッキ液に侵食される。このようなガラスフリットを含む導電性組成物で形成された下地電極では、電解メッキ処理中に、下地電極とセラミック素体との界面からメッキ液が侵入し、下地電極が侵食されて、①、②の問題をひき起こす。

従って、これを防ぐには、耐メッキ液性が高く、メッキ液に晒されても侵食されないガラスフリットを用いた導電性組成物で下地電極を形成することが必要となる。特に、従来の被覆金皿であるNi、Cu、Sn、Sn-Pb合金等の電解

フリット成分を配合して固定成分を調製し、この固形成分85重量%に有機質ビヒクル15重量%を混合してペースト状の導電性組成物を調製した。

なお、第1表中のガラスフリットA、B及び用いた有機質ビヒクルは下記の通りである。

ガラスフリットA (モル%)

CdO : 15
ZnO : 10
PbO : 25
SiO₂ : 48
Al₂O₃ : 2

ガラスフリットB (モル%)

CdO : 10
ZnO : 20
PbO : 20
SiO₂ : 38
TiO₂ : 2
B₂O₃ : 5
Na₂O : 5

メッキ液は酸性浴であり、このような酸性浴に侵食されないガラスフリット成分を含む導電性組成物で下地電極を形成することが必要となる。

本発明のセラミック誘電体用導電性組成物は、耐酸性で、耐メッキ液性に優れるため、このようなセラミック誘電体用導電性組成物を用いて構成された本発明のセラミックコンデンサは、電極の耐メッキ液性が向上され、電解メッキ法による表面被覆処理を施しても、セラミック素体と下地電極の接着強度や誘電正接が損なわれることはなく、その機械的特性、コンデンサ特性は著しく良好なものとなる。

[実施例]

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1

第2図に示すセラミックコンデンサを作成した。

即ち、まず、第1表に示す貴金属粉末とガラス

有機質ビヒクル (重量%)

エチルセルロース樹脂 : 50
ブチラール樹脂 : 30
アクリル酸エステル樹脂 : 20

得られた導電性組成物を鉛系ペロブスカイトを主成分とする寸法3mm(L)×1.5mm(W)で厚さ0.8mmのセラミック素体3の両面に、100μm厚さでDipし、150℃で10分間乾燥した後、最高温度800℃で焼き付けて、下地電極4を形成した。

更に、形成された下地電極4の表面に、2μm厚さのNi電解メッキ被膜5及び6μm厚さの電解Snメッキ被膜7を形成して外部電極6とした。

このようにして形成された外部電極に対して、Sn63/Pb35/Ag2(各重量%)の組成のクリームハンダを、電極全体に塗布し、0.6mmφハンダ引き銅線(銅線の表面にハンダメッキを施したもの)で、リード線付けを行なった。

なお、比較のため、上記の電解メッキ被膜を形成しない下地電極（メッキ処理無し）に対して、直接同様にクリームハンダを用いてリード線付けを行なったものも作成した。

得られた各セラミックコンデンサについて、電極とセラミック素体との接着強度及び誘電正接を測定し、その結果を第1表に示した。

第 1 表

試料 番号	貴 金 属 粉 末		ガラスフリット		接 着 強 度 (kgf/cm ²)		誘 電 正 接 tan δ (%)		備 考
	種 類	配 合 量 (重量%)	種 類	配 合 量 (重量%)	メッキ処理		メッキ処理		
					無	有	無	有	
1	A g	99.5	A	0.5	1.76	0.88	0.58	6.38	参考例
2	A g	99.2	B	0.8	1.83	0.85	0.55	5.51	〃
3	A g	95.0	A	5.0	4.21	4.23	0.55	0.53	実施例
4	A g	85.0	A	15.0	4.36	4.40	0.52	0.55	〃
5	A g	80.2	B	19.8	4.19	4.18	0.59	0.57	〃
6	A g	73.0	B	27.0	4.20	4.25	0.51	0.51	〃
7	A g	68.0	A	32.0	4.19	4.21	0.53	1.21	参考例
8	A g	63.0	A	37.0	4.07	3.44	0.58	4.38	〃
9	A g / P d	95.0	B	5.0	4.18	4.18	0.50	0.50	実施例
10	A g / P d	73.0	A	27.0	4.21	4.18	0.55	0.52	〃
11	A g / P t	95.0	B	5.0	4.25	4.19	0.58	0.58	〃
12	A g / P t	73.0	A	27.0	4.23	4.22	0.61	0.59	〃
13	Ag / Au / Pt	95.0	A	5.0	4.27	4.21	0.59	0.63	〃

第1表より、次のことが明らかである。

即ち、試料番号3～6及び9～13は、メッキ無しの場合と有りの場合とで、接着強度、誘電正接ともに変動がなく、メッキ処理による劣化が見られない。これに対して、試料番号1、2、7、8は、メッキ処理により接着強度の低下又は誘電正接の劣化が見られる。

この結果から、本発明においてガラスフリット成分は貴金属粉末70～99重量%に対して1～30重量%とするのが好ましいことが明らかである。

実施例2

銀粉末90重量%と第2表に示す配合のガラスフリット成分10重量%からなる固形成分を用いて、この固形成分85重量%に対して、有機質ビヒクル（実施例1で用いたものと同じ）15重量%を配合して、ペースト状の導電性組成物を調製した。

この導電性組成物を用いて鉛系ペロブスカイトを主成分とするセラミック素体又はチタン酸バリ

ウムを主成分とするセラミック素体に、実施例1と同様にして下地電極を形成した。そして、実施例1と同様にして、電解メッキ処理無しの場合及び有りの場合について、それぞれ電極とセラミック素体との接着強度及び誘電正接を測定し、結果を第2表に示した。

第2表に示した結果から、ガラスフリットの組成につき本発明の範囲に特定することにより、メッキ処理による接着強度の低下及び誘電正接の劣化の生じないセラミックコンデンサを得ることができることが明らかである。

即ち、試料番号21、23、25、28は、ガラスフリットの組成として、前述の組成範囲を外れており、電解メッキ処理による接着強度の低下若しくは誘電正接の劣化が見られ、良好な特性を示すものでなかった。

特に、ホウケイ酸亜鉛系ガラスフリットを用いた試料番号29は、接着強度が低く、メッキ処理による大きな劣化が見られることが明らかである。

第 2 表

試料番号	セラミック素体の種類 注1	ガラスフリット配合 (モル%)							接着強度 (kgf/cm ²)		誘電正接 tanδ (%)		備 考
		CdO	ZnO	PbO	SiO ₂	注 2	注 3	B ₂ O ₃	メッキ処理		メッキ処理		
									無	有	無	有	
14	I	5	0	30	65				2.84	2.90	0.60	0.61	実施例
15	I	5	5	25	58	2			3.75	3.83	0.58	0.59	〃
16	I	5	40	25	20	2		6	4.25	4.21	0.57	0.55	〃
17	I	10	20	29	40	1			4.19	4.18	0.61	0.62	〃
18	I	13	2	24	60				3.73	3.73	0.57	0.60	〃
19	I	5	10	20	55		2	8	4.21	4.26	0.58	0.57	〃
20	I	15	10	30	40	2	3		4.18	4.17	0.60	0.61	〃
21	I	10	5	65	20				4.07	0.93	0.57	2.59	参考例
22	I	10	30	20	30			10	4.21	4.23	0.55	0.61	実施例
23	I	45	10	10	10			25	3.48	0.73	0.51	3.88	参考例
24	I	10		34	50	2	2	2	3.40	3.34	0.56	0.58	実施例
25	I	2	5	63	20			10	3.51	1.21	0.56	2.33	参考例
26	I	35		20	42	3			3.43	3.40	0.58	0.60	実施例
27	II	10	20	30	40			10	4.24	4.18	1.04	1.15	〃
28	II	10	5	65	20			10	4.22	1.43	1.08	2.99	参考例
29	I	注 4							2.58	1.84	0.61	6.25	〃

注1: I = 鉛系ペロブスカイトを主成分とするもの。

II = チタン酸バリウムを主成分とするもの。

注2: TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃ のいずれか1種。

注3: Li₂O, Na₂O, K₂O のいずれか1種。

注4: CaO15モル%, ZnO30モル%, BaO10モル%, B₂O₃30モル%, SiO₂15モル%からなるホウケイ酸亜鉛系ガラスフリット。

〔 発 明 の 効 果 〕

以上詳述した通り、本発明のセラミック誘電体用導電性組成物は、耐酸性で著しく耐メッキ液性に優れる。しかして、このようなセラミック誘電体用導電性組成物を用いて構成される本発明のセラミックコンデンサによれば、電解メッキ法によるメッキ層の形成にあたり、下地電極がメッキ液により侵食されることがないため、セラミック素体と下地電極との接着強度が高く、誘電正接等のコンデンサ特性に優れたセラミックコンデンサが提供される。

4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図はセラミックコンデンサの一例を示す断面図である。

- 1 … セラミック誘電体、 2 … 内部電極、
- 3 … セラミック素体、 4 … 下地電極、
- 5 … 金属メッキ層、 6 … 外部電極、
- 10 … セラミックコンデンサ。

代理人 弁理士 重 野 剛

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-023308

(43)Date of publication of application : 27.01.1992

(51)Int.Cl.

H01G 4/12
H01G 1/147
// C25D 7/00
H01G 4/30

(21)Application number : 02-123480

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 14.05.1990

(72)Inventor : NISHIZAWA KAORU
YAMAGUCHI HISASHI
SAITO SEIJI
INOUE TAKESHI

(54) CERAMIC CAPACITOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent a characteristic from being deteriorated by a surface coating treatment by using an electrolytic plating method by a method wherein, in a composition in which a conductive component composed of a precious-metal powder and a glass frit component have been dispersed in an inert organic vehicle, the glass frit component contains CdO, ZnO, PbO and SiO₂ in a specific ratio.

CONSTITUTION: At a conductive component for ceramic dielectric use, a conductive component composed of a precious-metal powder and a glass frit component are dispersed in an inert organic vehicle; and the glass frit component is composed of 5 to 40mol% CdO, 45mol% or less ZnO, 20 to 60mol% PbO and 30 to 65mol% SiO₂. B₂O₃ is contained at 25mol% or lower as required; in addition, at least one kind of TiO₂, ZrO₂ and Al₂O₃ is contained at 10mol% or lower as required; and in addition, at least one kind out of Li₂O, Na₂O and K₂O is contained at 10mol% or lower as required. At a ceramic capacitor using the composition, the resistant property to a plating liquid of an electrode is enhanced, the bonding strength of a substratum electrode to a ceramic raw body and a dielectric loss tangent are not spoiled even when a surface coating treatment is executed by an electrolytic plating method.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office